

Express Mail No.: EL 501 638 773 US

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

JCS78 U.S. PTO
09/853527
05/10/01

Application of: Li et al.

Group Art Unit: To be assigned

Serial No.: to be assigned

Examiner: To be assigned

Filed: Concurrently filed

Attorney Docket No.: 10882-003

For: CATALYSTS USED FOR OLEFINE
POLYMERIZATION AND THE
PREPARATION THEREOF

New York, NY
May 11, 2001

*
2

SUBMISSION OF CERTIFIED PRIORITY APPLICATION

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231


Sir:

Applicant respectfully submits certified copies of Chinese Patent Applications No. 00136117.1 filed December 25, 2000, priority benefit of which has been claimed for the above-identified application. It is requested that the certified priority application be made of record in this file and that the examiner acknowledges the receipt of both the claim for priority under 35 U.S.C. §119 and the certified copies of the priority applications.

No fee is believed to be due for this submission. Should any fee be required, please charge it to Pennie & Edmonds LLP Deposit Account No. 16-1150.

Respectfully submitted,

Date: May 11, 2001


Charles E. Miller (Reg. No. 24,576)

PENNIE & EDMONDS LLP
1155 Avenue of the Americas
New York, New York 10036-2711
(212) 790-9090
Attorneys For Applicant

Enclosure

JC978 U.S. PTO
09/853527



05/10/01

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2000 12 25

申 请 号： 00 1 36117.1

申 请 类 别： 发明专利

发明创造名称： 多核 α - 双亚胺镍烯烃聚合催化剂

申 请 人： 中国科学院长春应用化学研究所

发明人或设计人： 李悦生； 刘靖宇； 戴可； 郑毅

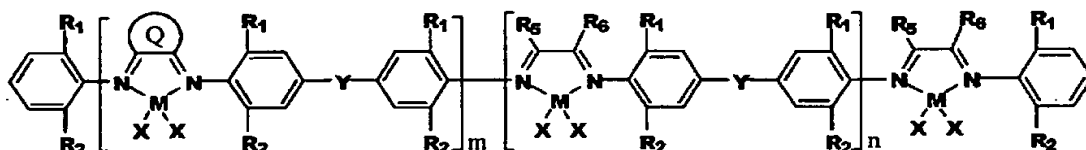
中华人民共和国
国家知识产权局局长

姜颖

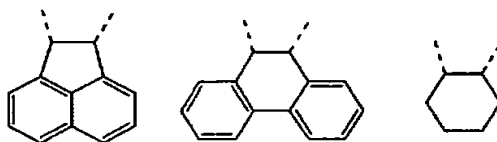
2001 年 2 月 6 日

权 利 要 求 书

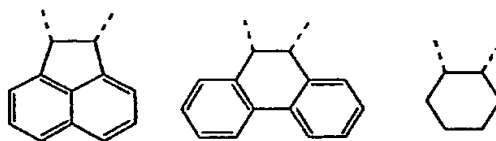
- 5 1. 一种多核 α -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体, 它具有如下结构:



- 其中 M 表示 Ni; X 为 Cl 或 Br; m 和 n 分别为 0-100 的整数; R_1 与 R_2 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基; Y 为 CR_3R_4 , 其中, R_3 与 R_4 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基, 或者 R_3 和 R_4 形成一个环烷基; R_5 与 R_6 可以相同或不同, 分别为甲基, 乙基, 丙基或杂环基; Q 是选自下述环状化合的二价残基或其混合物:

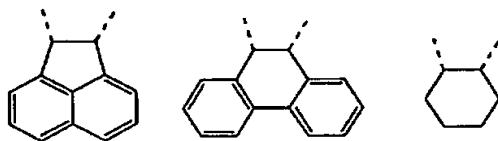


2. 按照权利要求 1 所述的多核 α -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体, 其中 M 表示 Ni; X 为 Cl 或 Br; m 为 1-100 的整数, n 为 0; R_1 与 R_2 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基; Y 为 CR_3R_4 , 其中, R_3 与 R_4 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基, 或者 R_3 和 R_4 形成一个环烷基; Q 是选自下述环状化合的二价残基或其混合物:

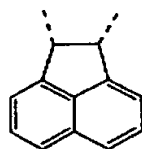


- 20 3. 按照权利要求 1 所述的多核 α -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体,

其中, X 为 Br; m 为 1-20 的整数, n 为 0; R_1 为异丙基, R_2 为甲基或异丙基; Y 为 CR_3R_4 , 其中, R_3 和 R_4 同时为 H 或甲基, 或者 R_3 和 R_4 形成一个环己基; Q 是选自下述环状化合物的二价残基或其混合物:



- 5 4. 按照权利要求 1 所述的多核 α -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体, 其中, X 为 Br; m 为 1-10 的整数, n 为 0; R_1 为异丙基, R_2 为甲基或异丙基; Y 为 CR_3R_4 , 其中, R_3 和 R_4 同时为 H 或甲基, 或者 R_3 和 R_4 形成一个环己基; Q 是下述环状化合物的二价残基:



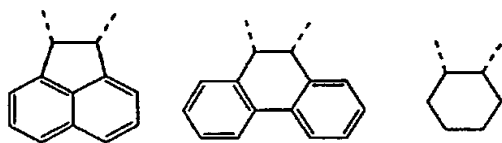
- 10 5. 按照权利要求 1 所述的多核 α -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体, 其中 M 表示 Ni; X 为 Cl 或 Br; m 为 0, n 为 1-100 的整数; R_1 与 R_2 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基; Y 为 CR_3R_4 , 其中, R_3 与 R_4 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基, 或者 R_3 和 R_4 形成一个环烷基; R_5 与 R_6 可以相同或不同, 分别为甲基, 乙基, 丙基或杂环基。

6. 按照权利要求 1 或 5 所述的多核 α -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体, 其中, X 为 Br; m 为 0, n 为 1-30 的整数; R_1 为异丙基, R_2 为甲基或异丙基; Y 为 CR_3R_4 , 其中, R_3 和 R_4 同时为 H 或甲基, 或者 R_3 和 R_4 形成一个环己基; R_5 和 R_6 均为甲基。

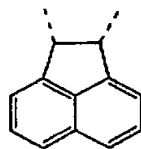
- 20 7. 按照权利要求 1 或 5 所述的多核 α -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体, 其中, X 为 Br; m 为 0, n 为 1-20 的整数; R_1 和 R_2 均为异丙基; Y 为 CR_3R_4 , 其中, R_3 和 R_4 均为 H 或甲基; R_5 和 R_6 均为甲基。

8. 按照权利要求 1 所述的多核 α -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体,

其中, X 为 Br; m 为 1-10, n 为 1-20 的整数; R_1 为异丙基, R_2 为甲基或异丙基; Y 为 CR_3R_4 , 其中, R_3 和 R_4 均为 H 或甲基, 或者 R_3 和 R_4 形成一个环己基; R_5 和 R_6 均为甲基; Q 是选自下述环状化合物的二价残基:

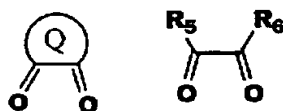


- 5 9. 按照权利要求 1 所述的多核 α -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体, 其中, X 为 Br; m 为 1-10, n 为 1-20 的整数; R_1 和 R_2 均为异丙基; Y 为 CR_3R_4 , 其中, R_3 和 R_4 均为 H 或甲基; R_5 和 R_6 均为甲基; Q 是下述环状化合物的二价残基:

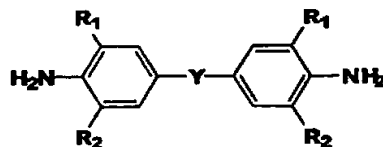


- 10 10. 一种制备权利要求 1 所述的多核 α -双亚胺 Ni(II)配合物的方法, 包括:

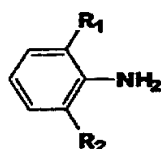
在 $HCOOH$ 、 CF_3COOH 或 HCl 的催化下, 在醇、芳烃、醇-醚混合物或醇-卤代烃混合物中进行下式所示的 α -二酮或其混合物



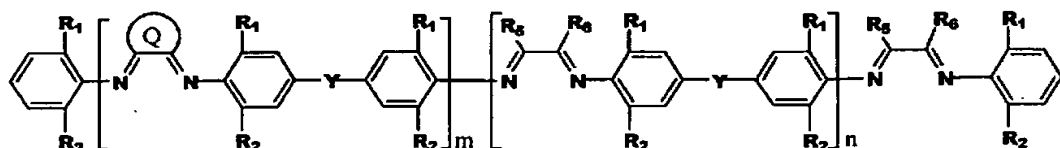
- 15 与下式所示的取代芳香二胺



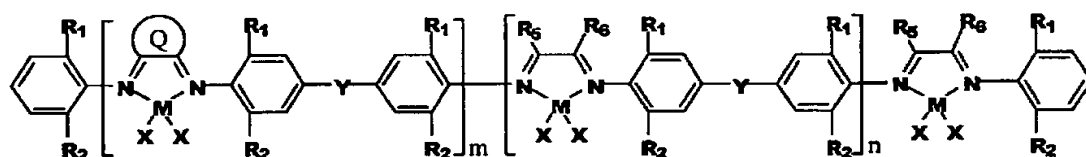
和下式所示的取代芳胺的缩合反应,



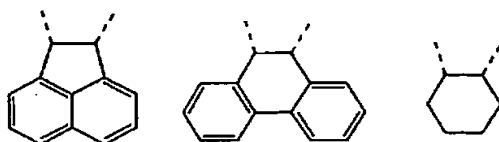
得到下式所示的取代的 α -二亚胺齐聚物



- 5 在无水无氧的条件下, 进行上述的 α -二亚胺齐聚物与 NiX_2 , 其中 X 为 Cl 或 Br, 的配位反应, 得到下式的多核 α -二亚胺 Ni(II)配合物,



- 其中 M 为 Ni; X 为 Cl 或 Br; m 和 n 分别为 0-100 的整数; R_1 和 R_2 可以相同或不同, 分别为 H、甲基, 乙基, 异丙基或叔丁基; Y 为 CR_3R_4 , 其中, R_3 与 R_4 可以相同或不同, 分别为 H、甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 或苯基, R_3 和 R_4 也可以形成一个环烷基; R_5 与 R_6 可以相同或不同, 分别为甲基, 乙基或杂环基; Q 是选自下述环状化合物的二价残基或其混合物:



- 15 11. 一种生产聚乙烯的方法, 其中包括使用权利要求 1 所述的多核 α -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体的步骤。

5

多核 α -双亚胺镍烯烃聚合催化剂

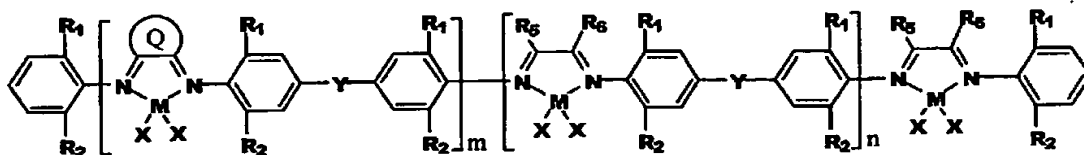
本发明涉及一种烯烃聚合催化剂，其制备方法及在催化烯烃聚合中的应用。

10 聚烯烃是一类重要的高分子材料，约占塑料的 50%，广泛应用在工业、农业、国防、交通运输和人们的日常生活中。烯烃在催化剂的作用下，发生聚合反应生成高分子化合物，即聚烯烃。催化剂是聚烯烃工业发展的核心，是控制聚烯烃结构与性能的关键。

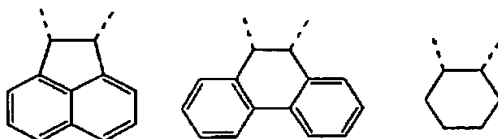
虽然传统的 Ziegler-Natta 催化剂仍广泛应用于聚烯烃的工业生产，但不适合于生产线性低密度聚乙烯(LLDPE)。近年来出现的、以茂锆为代表的茂金属催化剂具有很高的催化烯烃共聚的能力，非常适合于生产 LLDPE，然而，用茂金属催化烯烃聚合制备 LLDPE 时，需用 α -烯烃 (如 15 丁烯-1、己烯-1、辛烯-1 等) 第二单体，这就增加了聚合过程的复杂性。1996 年 Du Pont 公司的 Johnson 等人公开了一类 α -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂(WO 96/23010)，在助催化剂甲基铝氧烷(MAO)或改性甲基铝氧烷 (MMAO)的作用下，用这类催化剂进行乙烯均聚，通过控制聚合反应条 20 件即可获得包括 LLDPE 在内的各种支化度的高分子量低密度聚乙烯。

本发明的目的是提供一种多核 α -二亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂及其制备方法，这种催化剂的前体是多核 α -双亚胺 Ni(II)配合物，多核 α -二亚胺 Ni(II)配合物在 MAO、MMAO 等中性 Lewis 酸的活化下，催化乙烯聚合， 25 得到高分子量的支化聚烯烃材料。

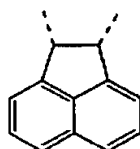
本发明公开的多核 α -双亚胺 Ni(II)配合物具有如下结构：



其中 M 表示 Ni; X 为 Cl 或 Br, 优选 Br; m 和 n 分别为 0-100 的整数, 优选 m 为 1-20, n 为 0-30 或者 m 为 0-20, n 为 1-30, 更优选 m 为 1-10, n 为 0-20 或 m 为 0-10, n 为 1-20; R₁ 与 R₂ 可以相同或不同, R₁ 和 R₂ 分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基, 优选 R₁ 为异丙基, R₂ 为甲基或异丙基; Y 为 CR₃R₄, R₃ 与 R₄ 可以相同或不同, R₃ 和 R₄ 分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基, 优选 R₃ 和 R₄ 同时为 H 或甲基, 或者 R₃ 和 R₄ 形成一个环己基; R₅ 与 R₆ 可以相同或不同, R₅ 和 R₆ 分别为甲基、乙基或杂环基(如 2-吡啶基), 优选 R₅ 和 R₆ 均为甲基; Q 是下述环状化合的二价残基或其混合物:

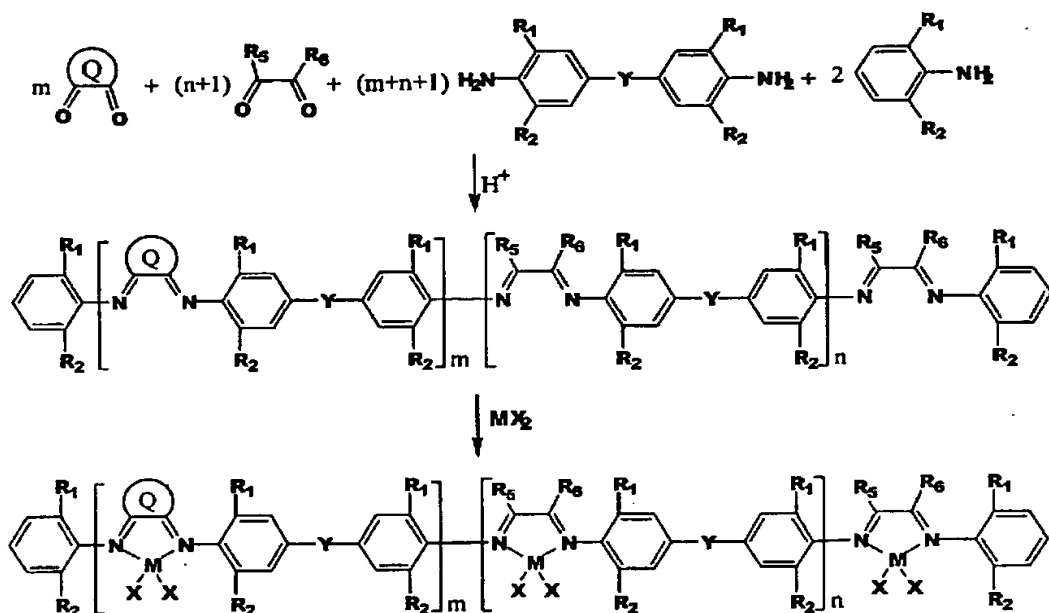


优选 Q 是下述环状化合的二价残基:

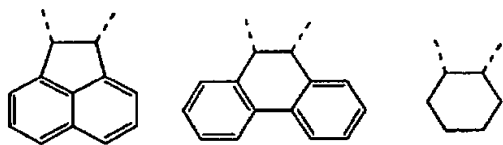


本发明公开的α-双亚胺 Ni(II)配合物按如下过程制备:

HCOOH、CF₃COOH、和 HX (X = F、Cl、Br、I) 等酸催化下, 在醇、芳烃、醇-醚混合物、醇-卤代烃混合物中进行α-二酮与取代芳香二胺、取代芳胺缩合反应, 得到取代的α-二亚胺齐聚物。在无水无氧的条件下, 进行α-二亚胺齐聚物与 NiX₂ (x=Cl、Br) 的配位反应, 得到多核α-二亚胺 Ni(II)配合物, 其化学反应式如下:



- 其中 M 为 Ni; X 为 Cl 或 Br; m 和 n 分别为 0-100 的整数; R_1 和 R_2 可以相同或不同, 分别为 H、甲基, 乙基, 异丙基或叔丁基; Y 为 CR_3R_4 , R_3 与 R_4 可以相同或不同, 分别为 H、甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 或苯基, R_3 和 R_4 也可以形成一个环烷基。 R_5 与 R_6 可以相同或不同, 分别为甲基, 乙基或杂环基(如 2-吡啶基)。 Q 是下述环状化合物的二价残基或其混合物:



本发明公开的多核 α -双亚胺 Ni(II)配合物在 MAO 或 MMAO 等中性 Lewis 酸作用下, 可催化乙烯聚合, 得到高分子量的聚乙烯。

- 10 本发明提供的实施例如下:

实施例 1

- 在 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 1.457 g (8.0 mmol)、二(4-氨基-3-氯-5-异丙基苯)甲烷 1.405 g (4.0 mmol)、乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2,6-二异基苯胺 1.507 g (8.5 mmol), 15 加热回流反应 24 h。冷却, 搅拌下将反应倒入 200 ml 石油醚中, 过滤,

滤饼用冷甲醇洗涤两次, 60℃真空干燥 48 h, 得 α -双亚胺二聚物 3.37 g (收率 84.4%)。

实施例 2

在 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 1.093 g (6.0 m mol)、2,2'-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)丙烷 1.579 g (4.0 m mol)、乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加三氟乙酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2,6-二异基苯胺 0.762 g (4.3 m mol), 以下过程同实施例 1, 得 α -双亚胺三聚物 2.78 g (收率 87.9%)。

实施例 3

在 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 1.093 g (6.0 m mol)、1,1'-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)苯乙烷 2.055 g (4.5 m mol)、甲苯 50 ml, 搅拌溶解, 加盐酸 3 滴, 回流反应 8 h。冷却, 加 2,6-二异基苯胺 0.585 g (3.3 m mol), 加热回流反应 12 h。冷却, 放置过夜, 过滤, 滤饼用冷甲醇洗涤两次, 60℃真空干燥 48 h, 得 α -双亚胺齐聚物 3.17 g (收率 91.5%)。

实施例 4

在干燥的 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 1.366 g (7.5 m mol)、2,2-二(4-氨基-3-甲基-5-异丙基苯)丁烷 2.115 g (6.0 m mol)、乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2-甲基-6-异丙基苯胺 0.478 g (3.2 m mol), 加热回流反应 24 h。以下操作同实施例 1, 得 α -双亚胺齐聚物 3.38 g (收率 92.3%)。

实施例 5

在干燥的 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 1.275 g (7.0 m mol)、1,1-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)环己烷 2.608 g (6.0 m mol)、乙醇 40 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2,6-二异丙基苯胺 0.390 g (2.2 m mol)、三氯甲烷 10 ml, 加热回流反应 24 h。以操作用实施例 1, 得 α -双亚胺齐聚物 3.67 g (收率 92.1%)。

实施例 6

在干燥的 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 0.984 g (5.4 m mol)、二(4-氨基-3,5-二乙基苯)甲烷 0.186 g (0.6 m mol)、1,1-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)

环己烷 1.826 g (4.2 m mol)、乙醇 40 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2,6-二异丙基苯胺 0.248 g (1.4 m mol)、四氢呋喃 10 ml, 加热回流反应 24 h。以操作用实施例 1, 得 α -双亚胺二聚物 3.07 g (收率 93.7%)。

5 实施例 7

用 2,2-二(4-氨基-3,5-二甲基苯)丙烷 0.169 g (0.6 m mol) 替代实施例 15 中的二(4-氨基-3,5-二乙基苯)甲烷, 操作同实施例 6, 得 α -双亚胺二聚物 3.02 g (收率 92.7%)。

实施例 8

- 10 用二(4-氨基-3-叔丁基苯)甲烷 0.186 g (0.6 m mol) 替代实施例 15 中的二(4-氨基-3,5-二乙基苯)甲烷, 操作同实施例 6, 得 α -双亚胺二聚物 3.00 g (收率 91.6%)。

实施例 9

- 15 在 150 ml 反应瓶中加入菲醌 1.664 g (8.0 m mol)、2,2-二(4-氨基-3-甲基-5-异丙基苯)丙烷 1.354 g (4.0 m mol)、乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加三氟乙酸 1.0 ml, 回流反应 3 天。冷却, 加 2-甲基-6-异基苯胺 1.269 g (8.5 m mol), 加热回流反应 24 h。冷却, 放置过夜, 过滤, 滤饼用冷甲醇洗涤两次, 60℃真空干燥 48 h, 得 α -双亚胺齐聚物 3.36 g (收率 85.6%)。

实施例 10

- 20 在 150 ml 反应瓶中加入 1,2-环己二酮 0.897 g (8.0 m mol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 1.466 g (4.0 m mol)、乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 5 天。冷却, 加 3,5-二异丙基苯胺 1.596 g (9.0 m mol), 加热回流反应 7 天。冷却, 浓缩, 柱层析(石油醚/乙酸乙酯混合物作淋洗液), 得产物 1.72 g (收率 49.2%)。

25 实施例 11

在 150 ml 反应瓶中加入 2,2'-二吡啶乙二酮 1.698 g (8.0 m mol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 1.466 g (4.0 m mol)、甲苯 50 ml、盐酸 3 滴, 回流反应 4 天。冷却, 加 3,5-二异丙基苯胺 1.773 g (10.0 m mol), 加热回

流反应 7 天。冷却，浓缩，柱层析(石油醚/乙酸乙酯混合物作淋洗液)，得 α -双亚胺二聚物 1.49 g (收率 34.8%)。

实施例 12

在 150 ml 反应瓶中加入 2,3-丁二酮 0.620 g (7.2 m mol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 2.346 g (6.4 m mol)、乙醇 50 ml，搅拌，滴加甲酸 1.0 ml，加热回流反应 24 h。冷却，加 2,6-二异丙基苯胺 0.319 g (1.8 m mol)，加热回流反应 24 h。冷却，搅拌下将反应倒入 200 ml 石油醚中，过滤，滤饼用甲醇洗涤两次，60℃真空干燥 48 h，得 α -双亚胺齐聚物 2.68 g (收率 89.3%)。

10 实施例 13

在 150 ml 反应瓶中加入 2,3-丁二酮 0.560 g (6.5 m mol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 2.199 g (6.0 m mol)、乙醇 50 ml，搅拌，滴加甲酸 1.0 ml，加热回流反应 24 h。冷却，加 2,6-二异丙基苯胺 0.212 g (1.2 m mol)，以下操作同实施例 12。得 α -双亚胺齐聚物 2.51 g (收率 92.9%)。

15 实施例 14

在 150 ml 反应瓶中加入 2,3-丁二酮 0.585 g (6.8 m mol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 2.346 g (6.4 m mol)、乙醇 50 ml，搅拌，滴加甲酸 1.0 ml，加热回流反应 24 h。冷却，加 2,6-二异丙基苯胺 0.177 g (1.0 m mol)，以下操作同实施例 12。得 α -双亚胺齐聚物 2.69 g (收率 95.1%)。

20 实施例 15

在 150 ml 反应瓶中加入 2,3-丁二酮 0.631 g (6.3 m mol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 2.200 g (6.0 m mol)、乙醇 50 ml，搅拌，滴加甲酸 1.0 ml，加热回流反应 24 h。冷却，加 2,6-二异丙基苯胺 0.142 g (0.8 m mol)，以下操作同实施例 12。得 α -双亚胺齐聚物 2.60 g (收率 96.0%)。

25 实施例 16

在干燥的 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 1.093 g (6.0 m mol)、菲醌 0.312 g (1.5 m mol)、2,2-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)丙烷 2.368 g (6.0 m mol)、

乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2,6-二异丙苯胺 0.567 g (3.2 mmol), 加热回流反应 24 h。以下操作同实施例 1。得 α -双亚胺齐聚物 3.78 g (收率 93.7%)。

实施例 17

- 5 在干燥的 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 0.601 g (3.3 mmol)、2,3-丁二酮 0.284 g (3.3 mmol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 2.199 g (6.0 mmol)、乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2,6-二异丙苯胺 0.283 g (1.6 mmol), 加热回流反应 24 h。以下操作同实施例 1。得 α -双亚胺齐聚物 2.88 g (收率 94.1%)。

10 实施例 18

- 在干燥的 150 ml 反应瓶中加入菲醌 0.219 g (1.2 mmol)、2,3-丁二酮 0.465 g (5.4 mmol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 2.199 g (6.0 mmol)、乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2,6-二异丙苯胺 0.283 g (1.6 mmol), 加热回流反应 24 h。以下操作同实施例 1。得 α -双亚胺齐聚物 2.70 g (收率 93.4%)。

实施例 19

- 氩气氛下, 在干燥的 100 ml Schlenk 瓶中加入 NiBr_2 0.437 g (2.0 mmol)、无水 CH_2Cl_2 10 ml、乙二醇二甲醚 0.19 g, 搅拌 15 min 后, 加实施例 1 制备的 α -双亚胺二聚物 0.998 g、无水 CH_2Cl_2 10 ml, 回流反应 24 h。冷却后将反应物到入 60 ml 乙醇/石油醚(1/1)混合物中, 过滤, 沉淀用少量乙醚洗涤三次, 60 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h, 得二聚 α -双亚胺 Ni(II) 溴化物 1.200 g (83.6%)。

实施例 20

- 用实施例 2 制备的 α -双亚胺三聚物 1.055 g 代替实施例 1 制备的 α -双亚胺二聚物, 操作同实施例 19, 得三聚 α -双亚胺 Ni(II) 溴化物 1.253 g (84.0%)。

实施例 21

用实施例 3 制备的 α -双亚胺齐聚物 1.151 g 代替实施例 1 制备的 α -双

亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.296 g (81.6%)。

实施例 22

用实施例 4 制备的 α -双亚胺齐聚物 0.976 g 代替实施例 1 制备的 α -双
5 亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.19 g (84.2%)。

实施例 23

用实施例 5 制备的 α -双亚胺齐聚物 1.139 g 代替实施例 1 制备的 α -
10 双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.344 g (85.3%)。

实施例 24

用实施例 6 制备的 α -双亚胺齐聚物 1.213 g 代替实施例 1 制备的 α -
双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.439 g (87.2%)。

15 实施例 25

氩气氛下，在干燥的 100 ml Schlenk 瓶中加入 NiCl₂ 0.259 g (2.0 mmol)、无水 CH₂Cl₂ 10 ml、乙二醇二甲醚 0.19 g，搅拌 15 min 后，加实施例 7 制备的 α -双亚胺齐聚物 1.213 g、无水 CH₂Cl₂ 10 ml，回流反应 24 h。以下过程同实施例 19，得齐聚 α -双亚胺 Ni(II)氯化物 1.257 g (85.4%)。

20 实施例 26

用实施例 8 得到的 α -双亚胺齐聚物 1.213 g 代替实施例 1 制备的 α -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.481g (89.7%)。

实施例 27

25 用实施例 9 制备的 α -双亚胺二聚物 0.981 g 代替实施例 1 制备的 α -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.191g (84.0%)。

实施例 28

用实施例 10 制备的产物 0.873 g 代替实施例 1 制备的 α -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.081 g (82.5%)。

实施例 29

- 5 用实施例 11 制备的 α -双亚胺二聚物 1.070 g 代替实施例 1 制备的 α -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.252 g (83.1%)。

实施例 30

- 10 用实施例 12 制备的 α -双亚胺齐聚物 0.831 g 代替实施例 1 制备的 α -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.047 g (82.6%)。

实施例 31

- 15 用实施例 13 制备的 α -双亚胺齐聚物 0.831 g 代替实施例 1 制备的 α -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.066 g (84.1%)。

实施例 32

用实施例 14 制备的 α -双亚胺齐聚物 0.832 g 代替实施例 1 制备的 α -双亚胺二聚物，操作同实施例 19。得齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.091 g (86.0%)。

20 实施例 33

用实施例 15 制备的 α -双亚胺齐聚物 0.860 g 代替实施例 1 制备的 α -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.148 g (88.5%)。

实施例 34

- 25 用实施例 16 制备的 α -双亚胺齐聚物 1.345 g 代替实施例 1 得到的 α -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.622 g (91.0%)。

实施例 35

用实施例 17 制备的 α -双亚胺齐聚物 1.020 g 代替实施例 1 制备的 α -双亚胺二聚物，操作同实施例 19。得齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.370 g (94.1%)。

5 实施例 36

用实施例 18 制备的 α -双亚胺齐聚物 0.963 g 代替实施例 1 制备的 α -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.289 g (92.1%)。

实施例 37

- 10 乙烯气氛下，在干燥的 250 ml 聚合瓶中加入实施例 19 制备的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 14.4 mg (20 μ mol Ni)、绝对甲苯 50 ml，搅拌溶解，升温至 35 $^{\circ}$ C，加入 1M 的 MAO 8 ml，常压下聚合反应 30 min。把反应液倒入 200 ml 1% 的盐酸乙醇/水(2:1)溶液中，分离甲苯层，减压蒸除甲苯，得橡胶状聚合物 0.58 g，催化效率 5.8×10^4 g PE/molNi \cdot h。

15 实施例 38

用实施例 20 制备的三聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 25 mg (20 μ mol Ni)代替实施例 19 制备的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 37，得橡胶状聚合物 0.54 g，催化效率 5.4×10^4 g PE/molNi \cdot h。

实施例 39

- 20 用实施例 21 制备的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 23.8 mg (30 μ mol Ni)代替实施例 19 制备的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 37，得橡胶状聚合物 0.79 g，催化效率 5.3×10^4 g PE/molNi \cdot h。

实施例 40

- 25 用实施例 22 制备的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 18.4 mg (26 μ mol Ni)代替实施例 19 制备的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 37，得橡胶状聚合物 0.64 g，催化效率 4.8×10^4 g PE/molNi \cdot h。

实施例 41

用实施例 23 制备的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 16.6 mg (21 μ mol Ni) 代替实施例 19 得到的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37, 得橡胶状聚合物 0.56 g, 催化效率 5.3×10^4 g PE/molNi·h。

实施例 42

- 5 用实施例 24 制备的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 16.5 mg (20 μ mol Ni) 代替实施例 19 制备的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37, 得橡胶状聚合物 0.51 g, 催化效率 5.1×10^4 g PE/molNi·h。

实施例 43

- 10 用实施例 25 制备的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)氯化物 19 mg (23 μ mol Ni) 代替实施例 19 得到的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37。得橡胶状聚合物 0.53 g, 催化效率 4.6×10^4 g PE/molNi·h。

实施例 44

- 15 用实施例 26 得到的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 19.8 mg (24 μ mol Ni) 代替实施例 19 得到的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37, 得橡胶状聚合物 0.59 g, 催化效率 4.9×10^4 g PE/molNi·h。

实施例 45

用实施例 27 制备的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 14.2 mg (20 μ mol Ni) 代替实施例 19 制备的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37, 得橡胶状聚合物 0.42 g, 催化效率 4.2×10^4 g PE/molNi·h。

20 实施例 46

用实施例 28 制备的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 16.8 mg (25.8 μ mol Ni) 代替实施例 19 制备的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37, 得橡胶状聚合物 0.82 g, 催化效率 6.4×10^4 g PE/molNi·h。

实施例 47

- 25 用实施例 29 制备的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 15.1 mg (20 μ mol Ni) 代替实施例 38 制备的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37。得橡胶状聚合物 0.38 g, 催化效率 3.8×10^4 g PE/molNi·h。

实施例 48

乙烯气氛下，在干燥的 250 ml 反应瓶中加入实施例 30 制备的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 15 mg ($23.6 \mu\text{mol Ni}$)、绝对甲苯 50 ml，搅拌溶解，升温至 35°C ，加入 1M 的 MAO 9 ml，常压下聚合反应 60 min。把反应液倒入 200 ml 1% 的盐酸乙醇溶液中，过滤、乙醇洗涤三次，室温真空干燥，得聚合物 0.35 g，催化效率 $1.5 \times 10^4 \text{ g PE/molFe}\cdot\text{h}$ 。

实施例 49

用实施例 31 制备的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 18 mg ($28.4 \mu\text{mol Ni}$) 代替实施例 30 制备的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 48，得聚合物 0.40 g，催化效率 $1.4 \times 10^4 \text{ g PE/molNi}\cdot\text{h}$ 。

实施例 50

用实施例 32 制备的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 20 mg ($31.5 \mu\text{mol Ni}$) 代替实施例 30 制备的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 48，得聚合物 0.51 g，催化效率 $1.6 \times 10^4 \text{ g PE/molNi}\cdot\text{h}$ 。

15 实施例 51

用实施例 33 制备的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 21 mg ($32.5 \mu\text{mol Ni}$) 代替实施例 30 得到的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 48，得聚合物 0.48 g，催化效率 $1.5 \times 10^4 \text{ g PE/molNi}\cdot\text{h}$ 。

实施例 52

20 用实施例 34 制备的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 20.3 mg ($22.9 \mu\text{mol Ni}$) 代替实施例 19 得到的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 37，得橡胶状聚合物 0.62 g，催化效率 $5.4 \times 10^4 \text{ g PE/molNi}\cdot\text{h}$ 。

实施例 53

25 用实施例 35 得到的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 20 mg ($22.5 \mu\text{mol Ni}$) 代替实施例 19 得到的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 37，得橡胶状聚合物 0.44 g，催化效率 $3.3 \times 10^4 \text{ g PE/molNi}\cdot\text{h}$ 。

实施例 54

用实施例 36 得到的齐聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 15 mg ($21.5 \mu\text{mol Ni}$) 代替实施例 19 得到的二聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37, 得橡胶状聚合物 0.44 g, 催化效率 $2.1 \times 10^4 \text{ g PE/molNi}\cdot\text{h}$ 。

实施例 55

- 5 乙烯气氛下, 在干燥的 1 升高压釜中加入实施例 20 制备的三聚 α -双亚胺 Ni(II)溴化物 75 mg (0.1 mmol Ni)、绝对甲苯 300 ml, 搅拌溶解, 升温至 35°C , 加入 1M 的 MAO 50 ml, 加压, 1.0 Mpa 下聚合 30 min。用 1% 的盐酸乙醇溶液终止聚合反应, 过滤, 60°C 真空干燥 24 h, 得聚合物 104 g, 催化效率 $2.1 \times 10^6 \text{ g PE/molNi}\cdot\text{h}$ 。